



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): Tetsuo KUWABARA

Group Art Unit: 1765

Serial No.: 10/086,074

Examiner:

Filed: February 26, 2002

For: CALCIUM FLUORIDE CRYSTAL AND METHOD AND APPARATUS FOR
USING THE SAME

CERTIFICATE OF MAILING (37 C.F.R. §1.8(a))

Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

Sir:

I hereby certify that the attached:

1. Claim to Priority Convention
2. Certified copy of priority document
3. Return Receipt Postcard

along with any paper(s) referred to as being attached or enclosed and this Certificate of Mailing are being deposited with the United States Postal Service on date shown below with sufficient postage as first-class mail in an envelope addressed to the: Commissioner for Patents, Washington, DC 20231.

Respectfully submitted,
MORGAN & FINNEGAN, L.L.P.

Dated: May 20, 2002

By: _____

Helen Tiger
Helen Tiger

Correspondence Address:

MORGAN & FINNEGAN, L.L.P.
345 Park Avenue
New York, NY 10154-0053
(212) 758-4800 Telephone
(212) 751-6849 Facsimile

COPY OF PAPERS
ORIGINAL FILED
RECEIVED
MAY 28 2002
TC 1700



27123
PATENT TRADEMARK OFFICE

Docket No. 1232-4830

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): Tetsuo KUWABARA

Group Art Unit: 1765

Serial No.: 10/086,074

Examiner:

Filed: February 26, 2002

For: CALCIUM FLUORIDE CRYSTAL AND METHOD AND APPARATUS FOR
USING THE SAME

CLAIM TO CONVENTION PRIORITY

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

In the matter of the above-identified application and under the provisions of 35 U.S.C. §119 and 37 C.F.R. §1.55, applicant(s) claim(s) the benefit of the following prior application(s):

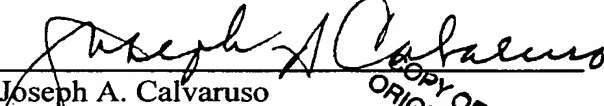
Application(s) filed in: Japan
In the name of: Canon Kabushiki Kaisha
Serial No(s): 2001-051027
Filing Date(s): February 26, 2001

- ☒ Pursuant to the Claim to Priority, applicant(s) submit(s) a duly certified copy of said foreign application.
- ☐ A duly certified copy of said foreign application is in the file of application
Serial No. _____, filed _____.

Respectfully submitted,
MORGAN & FINNEGAN, L.L.P.

Dated: May 9, 2002

By:


Joseph A. Calvaruso
Registration No. 28,287

Correspondence Address:

MORGAN & FINNEGAN, L.L.P.
345 Park Avenue
New York, NY 10154-0053
(212) 758-4800 Telephone
(212) 751-6849 Facsimile

COPY OF PAPERS
ORIGINALLY FILED

RECEIVED
MAY 28 2002
TC 1700

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 2月26日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-051027

[ST.10/C]:

[JP2001-051027]

出 願 人

Applicant(s):

キャノン株式会社

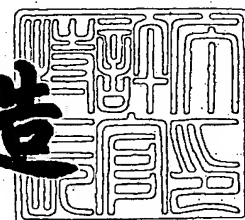
RECEIVED
MAY 28 2002
TC 1700

COPY OF PAPERS
ORIGINALLY FILED

2002年 3月22日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3019125

【書類名】 特許願

【整理番号】 4400002

【提出日】 平成13年 2月26日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C30B 11/00
G03F 7/20
G02B 1/00

【発明の名称】 弗化カルシウム結晶、その製造方法及び装置

【請求項の数】 18

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 桑原 鉄夫

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100110412

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤元 亮輔

【電話番号】 03-3523-1227

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 062488

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0010562

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 弗化カルシウム結晶、その製造方法及び装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 弗化カルシウムの原料を精製し、前記精製された弗化カルシウムの結晶を成長させることによって弗化カルシウムの結晶を製造する方法であって、前記精製を補完して前記弗化カルシウムを高純度化する工程を含む製造方法によって製造され、

結晶内転位密度が $1 \times 10^5 / \text{cm}^2$ 以下でかつ結晶内有効部内における転位密度のバラツキが $\pm 5 \times 10^4 / \text{cm}^2$ 以内である弗化カルシウム結晶。

【請求項2】 弗化カルシウムの原料を精製する工程と、

前記精製された弗化カルシウムの結晶を成長させる工程と、

前記成長工程の前に行われ、前記精製工程とは別の工程としての、前記弗化カルシウムに含まれる水分を除去する工程とを有する、前記弗化カルシウムの結晶を製造する方法。

【請求項3】 前記弗化カルシウムの原料に $0.001 \text{ mol} \%$ 以上 $0.1 \text{ mol} \%$ 以下のスカベンジャーを添加する工程を前記精製工程の前に更に有する請求項2記載の方法。

【請求項4】 前記スカベンジャーの添加量は $0.02 \text{ mol} \%$ である請求項3記載の方法。

【請求項5】 前記精製工程後に $0.0005 \text{ mol} \%$ 以上 $0.05 \text{ mol} \%$ 以下のスカベンジャーを前記精製された前記弗化カルシウムに添加する工程を更に有する請求項2記載の方法。

【請求項6】 前記水分除去工程は、真空又は減圧環境下において前記弗化カルシウムの原料を加熱する工程である請求項2から5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項7】 前記水分除去工程は、前記弗化カルシウムの原料を収納する容器を加熱することによって前記弗化カルシウムの原料を加熱する工程である請求項2から5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項8】 前記水分除去工程は、前記水分の除去を促進する気体を流入

するガスフロー環境下において行う請求項2から5のいずれか一項に記載の方法

【請求項9】 弗化カルシウムの原料を精製する第1の処理部と、
前記弗化カルシウムの結晶を成長させる第2の処理部と、
前記弗化カルシウムに含まれる水分を除去するための、前記第1及び第2の処理部とは別の第3の処理部とを有する前記弗化カルシウムの結晶を製造する装置

【請求項10】 前記第3の処理部は、
前記弗化カルシウムの原料を収納する処理チャンバーと、
当該処理チャンバーの内部を減圧又は真空環境に維持する排気部と、
前記弗化カルシウムの原料を加熱する加熱部とを有する請求項9記載の装置。

【請求項11】 前記処理チャンバーは前記弗化カルシウムの原料を収納する容器を収納し、加熱部は前記容器ごと前記弗化カルシウムの原料を加熱する請求項10記載の装置。

【請求項12】 請求項1記載の弗化カルシウム結晶から製造される光学素子。

【請求項13】 請求項2から8のいずれか一項に記載の製造方法によって製造される弗化カルシウム結晶から製造される光学素子。

【請求項14】 請求項9から11のいずれか一項に記載の製造装置によって製造される弗化カルシウム結晶から製造される光学素子。

【請求項15】 レンズ、回折格子、光学膜体及びそれらの複合体の一つである請求項12から14のいずれか一項に記載の光学素子。

【請求項16】 紫外光、遠紫外光及び真空紫外光を露光光として利用し、当該露光光を、請求項15記載の光学素子を含む光学系を介して被処理体に照射して当該被処理体を露光する露光装置。

【請求項17】 請求項16記載の露光装置を用いて前記被処理体を投影露光する工程と、

前記投影露光された前記被処理体に所定のプロセスを行う工程とを有するデバイス製造方法。

【請求項 1 8】 請求項 1 6 記載の露光装置を用いて投影露光された被処理体より製造されるデバイス。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、一般には、結晶製造方法及び装置に係り、特に、フォトリソグラフィ用の露光装置に用いられる光学素子の材料となる弗化カルシウム (CaF_2) 結晶の製造方法及び装置に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年の電子機器の小型及び薄型化の要請から、電子機器に搭載される半導体素子の微細化への要求はますます高くなっている。例えば、マスクパターンに対するデザインルールはライン・アンド・スペース (L & S) 1 3 0 n m を量産工程で達成しようとし、今後益々小さくなることが予想される。L & S は露光においてラインとスペースの幅が等しい状態でウェハ上に投影された像であり、露光の解像度を示す尺度である。露光では、解像度、重ね合わせ精度、スループットの3つのパラメータが重要である。解像度は正確に転写できる最小寸法、重ね合わせ精度は被処理体にパターンを幾つか重ね合わせる際の精度、スループットは単位時間当たり処理される枚数である。

【0 0 0 3】

露光光源の波長を短くすることは解像度の向上に有効である。このため、近年では、露光光源は K r F エキシマレーザー (波長約 2 4 8 n m) から A r F エキシマレーザー (波長約 1 9 3 n m) になろうとしており、 F_2 エキシマレーザー (波長約 1 5 7 n m) の実用化も進んでいる。 CaF_2 結晶はかかる波長域の光の透過率 (即ち、内部透過率) が硝材の中では高いために露光光学系に使用されるレンズや回折格子などの光学素子の光学材料として最適である。

【0 0 0 4】

レンズ等の光学材料の光学特性を評価するパラメータとしては、内部透過率に加え、レーザー光を継続的に受光した場合の透過率変化を表すレーザー耐久性、

レンズの屈折率が場所によって一定であることを表す屈折率均質性（ホモジニティー）、複屈折率及び加工（又は研磨）精度などがある。これらの一又は複数の光学特性が良好な CaF_2 結晶及びその製造方法は、例えば、公開特許平成9年第315815号や公開特許平成10年第279378号公報において既に開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、従来の製造方法により製造された CaF_2 結晶は、可視光に対しては満足できる光学特性を示すが、エキシマレーザーのように短波長で高出力の光に対しては、レーザー耐久性が低く、屈折率均質性及び複屈折率が大きく、研磨加工時の面精度が得にくい等、未だ満足のいく光学特性を示すに至っていないという問題があった。本発明者は、その原因を鋭意探究した結果、それが CaF_2 結晶の結晶（又は格子）欠陥や含有する不純物に起因することを発見した。

【0006】

そこで、このような従来の課題を解決する新規かつ有用な弗化カルシウム結晶、その製造方法及び装置、当該弗化カルシウム結晶を使用した光学素子、当該光学素子を光学系に使用した露光装置、当該露光装置を使用したデバイス製造方法並びに当該露光装置を使用して製造されたデバイスを提供することを本発明の概括的目的とする。

【0007】

より特定的には、レーザー耐久性などの光学特性の優れた弗化カルシウム結晶、その製造方法及び装置を提供することを本発明の例示的目的とする。

【0008】

本発明の別の例示的目的は、当該弗化カルシウム結晶を使用した光学素子と、当該光学素子を光学系に使用した（特に、エキシマレーザーを露光光源として使用するフォトリソグラフィー用の）露光装置を提供することである。

【0009】

本発明の更に別の例示的目的は、当該露光装置を使用したデバイス製造方法並びに当該露光装置を使用して製造された高品位の（半導体、LCD、CCD、薄

膜磁気ヘッドなどの) デバイスを提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明の一側面としての弗化カルシウム結晶は、弗化カルシウム (CaF_2) の原料を精製し、前記精製された弗化カルシウムの結晶を成長させることによって弗化カルシウムの結晶を製造する方法であって、前記精製を補完して前記弗化カルシウムを高純度化する工程を含む製造方法によって製造され、結晶内転位密度が $1 \times 10^5 / \text{cm}^2$ 以下でかつ結晶内有効部内における転位密度のバラツキが $\pm 5 \times 10^4 / \text{cm}^2$ 以内である。「高純度化工程」は、例えば、弗化カルシウムに含まれる不純物としての水分を除去したり、他の吸着物（例えば、大気中にもともとある有機的な汚染物質）を除去したり、精製又は成長における（例えば、偏析を助長するように固液界面付近の温度勾配を最適にするような）温度制御や、（例えば、結晶成長速度を緩やかにしたり真空引き時間を長くするなどの）プロセス条件制御などを含む。本発明の別の側面としての光学素子にかかる CaF_2 結晶から製造される。かかる弗化カルシウム結晶は転位密度が小さく、転位密度のばらつきも小さいので、結晶欠陥が少なく、屈折率均質性、複屈折率、内部透過率およびレーザー耐久性を含む光学特性に優れた光学素子をもたらす。上述の光学素子は例えば、レンズ、回折格子、光学膜体及びそれらの複合体、例えば、レンズ、マルチレンズ、レンズアレイ、レンチキュラーレンズ、ハエの目レンズ、非球面レンズ、回折格子、バイナリーオプティックス素子及びそれらの複合体を含む。また、光学素子は例えば、単体のレンズ等に加えて（例えば、フォーカス制御用の）光センサーなどを含む。

【0011】

本発明の更に別の側面としての弗化カルシウム結晶の製造方法は、弗化カルシウムの原料を精製する工程と、前記精製された弗化カルシウムの結晶を成長させる工程と、前記成長工程の前に行われ、前記精製工程とは別の工程としての、前記弗化カルシウムに含まれる水分を除去する工程とを有する。かかる方法は、水分除去工程が不純物を除去するために一般に添加されるスカベンジャーの量の減少に寄与するので結晶に含まれるスカベンジャーの残留分が少なくなり不純物や

結晶欠陥が減少する。好ましくは、前記弗化カルシウムの原料に0.001mol%以上0.1mol%以下のスカベンジャーを添加する工程を、さらに好ましくは、0.02mol%のスカベンジャーを添加する工程を、前記精製工程の前に更に有してもよい。添加量が多いとスカベンジャーの残留分による屈折率均質性の低下、内部透過率及びレーザー耐久性の低下をもたらすが、かかる添加量はスカベンジャーの残留分が少ないので CaF_2 結晶に含まれる不純物及び結晶欠陥（特に、転位密度）を少なくして高品位の CaF_2 結晶の提供をもたらす。前記水分除去工程は、真空又は減圧環境下において前記弗化カルシウムの原料を加熱する処理であってもよい。かかる方法は、真空又は減圧環境と加熱（ベーク）を組み合わせることにより水分除去を促進する。前記加熱処理は、前記弗化カルシウムの原料を収納する容器（例えば、坩堝）を加熱することによって前記弗化カルシウムの原料を加熱してもよい。かかる方法は、収納容器から原料を取り出す手間を省いているので好ましい。また、前記水分除去工程は、前記水分の除去を促進する気体（例えば、窒素やアルゴン）を流入するガスフロー環境下において行ってもよい。かかる方法はガスフローにより水分除去を促進している。

【0012】

本発明の更に別の側面としての弗化カルシウム結晶の製造装置は、弗化カルシウムの原料を精製する第1の処理部と、前記弗化カルシウムの結晶を成長させる第2の処理部と、前記弗化カルシウムの原料に含まれる水分を除去するための、前記第1及び第2の処理部とは別の第3の処理部とを有する。かかる製造装置は、一般に高価な精製及び成長用の第1及び第2の処理部とは別個の比較的安価な第3の処理部を使用し、製造システム全体としてのスループットと経済性を高めている。好ましくは、前記第3の処理部は、例えば、前記弗化カルシウムの原料を収納する処理チャンバーと、当該処理チャンバーの内部を減圧又は真空環境に維持する排気部と、前記弗化カルシウムの原料を加熱する加熱部とを有する。また、前記処理チャンバーは前記弗化カルシウムの原料を収納する容器を収納し、加熱部は前記容器ごと前記弗化カルシウムの原料を加熱してもよい。かかる装置は、容器から原料を取り出す手間を省いているので好ましい。

【0013】

本発明の更に別の側面としての露光装置は、紫外光、遠紫外光及び真空紫外光を露光光として利用し、当該露光光を光学系を介して被処理体に照射して当該被処理体を露光する露光装置であって、前記光学系は上述の光学素子を含む。かかる露光装置も光学素子と同様の作用を奏する。

【0014】

本発明の更に別の側面としてのデバイス製造方法は、上述の露光装置を用いて被処理体を投影露光する工程と、前記投影露光された被処理体に所定のプロセスを行う工程とを有する。上述の露光装置の作用と同様の作用を奏するデバイス製造方法の請求項は、中間及び最終結果物であるデバイス自体にもその効力が及ぶ。また、かかるデバイスは例えば、LSIやVLSIなどの半導体チップ、CCD、LCD、磁気センサー、薄膜磁気ヘッドなどを含む。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明者は CaF_2 結晶製造時の製造条件を変えて数多くの CaF_2 結晶を製造し、光学特性（屈折率均質性、複屈折率、分光透過率、レーザー耐久性、 γ 線耐久性）の測定及び結晶欠陥（転位密度）、並びに、不純物分析を行った。

【0016】

レーザー耐久性については、出力 $30\text{ mJ}/\text{cm}^2$ で 1×10^4 パルスを照射するArFレーザーと、出力 $3\text{ mJ}/\text{cm}^2$ で 1×10^6 パルスを照射する F_2 レーザーについて透過率の劣化を測定した。 γ 線耐久性はレーザー耐久性よりも簡単かつ安価に調べることができ、しかも、より大きい結晶全体についてカラーセンターが発生したかどうかを知ることができる。照射条件として、照射線量率 $1 \times 10^6\text{ R}/\text{H}$ の γ 線を1時間照射して全線量 $1 \times 10^6\text{ R}$ とした。本発明者は、これらの評価によりレーザー又は γ 線耐久性、内部透過率のよい結晶は不純物や結晶欠陥が少ないことを発見した。

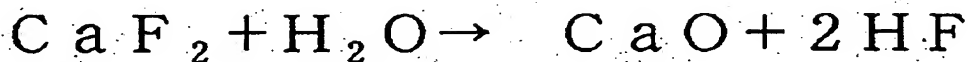
【0017】

また、本発明者は、結晶の屈折率均質性及び複屈折率のよい結晶は、レーザー耐久性の評価と同様に、不純物と結晶欠陥（特に、転位密度の大きさと結晶内の場所による転位密度のバラツキ）が少ないことを発見した。そのため、光学特性

を高めるためには、不純物となる特定の元素の含有量を所定量以下に抑える必要がある。こうした元素としては、酸素、炭素、希土類、イットリウム（Y）がある。このうち、転位密度及びそのバラツキの減少には、後述する成長前の CaF_2 に含まれる水分と当該水分を除去するためのスカベンジャーを少なくすべきであることを発見した。例えば、弗化亜鉛（ ZnF_2 ）スカベンジャーは、以下の化学式1に示すように CaF_2 に対して水分の存在により発生した酸化カルシウム（ CaO ）を、以下の化学式2に示すように、 CaF_2 に還元する。

【0018】

【化1】



【0019】

【化2】



【0020】

このように水分は酸化物を作り出し、炭素、希土類及びYよりも含有量が多い。水分が多ければ多いほどスカベンジャーも多く必要になり、また使用されないスカベンジャーの残留分は CaF_2 結晶に対する不純物となる。このため水分及びスカベンジャーの量を減らすことが好ましい。

【0021】

以下、添付図面を参照して、坩堝降下法を利用した本発明の CaF_2 結晶及び光学素子の製造方法1000について説明する。但し、本発明は坩堝降下法に限定されるものではない。図1に、本発明の CaF_2 を使用した光学素子の製造方法のフローチャートを示す。

まず、原料として高純度 CaF_2 の合成原料を用意して、 CaF_2 原料とスカベンジャーとを混合する（ステップ1100）。高純度 CaF_2 の合成原料は炭酸カ

ルシウムをフッ酸で処理することによって製造する。本発明は CaF_2 原石をフッ酸で処理して不純物（例えば、 SiO_2 ）を除去する方法を排除するものではないが、高純度 CaF_2 は原石と違って粉末であり、嵩密度が（約10乃至約20 μ と）非常に小さいので好ましい。なお、 CaF_2 原料とスカベンジャーとを混合する時は混合用容器内に CaF_2 原料とスカベンジャーを入れ、回転して均一な混合を確保することが好ましい。

【0022】

スカベンジャーとしては、弗化亜鉛、弗化カドミウム、弗化マンガン、弗化ビスマス、弗化ナトリウム、弗化リチウム等、成長させる弗化物より酸素と結合し易く、かつ分解、蒸発しやすいものが望ましい。弗化物原料中に混じっている酸化物と反応して気化し易い酸化物となる物質が選択される。とりわけ弗化亜鉛が望ましいものである。ここで、スカベンジャーの添加量を制御することが重要である。

本実施形態におけるスカベンジャーの添加量は、0.001mol%以上0.1mol%以下であり、より好ましくは、0.02mol%である。添加量が多いとスカベンジャーの残留分による屈折率均質性の低下、内部透過率及びレーザー耐久性の低下をもたらす。換言すれば、かかる添加量はスカベンジャーの残留分が少ないので CaF_2 結晶に含まれる不純物及び結晶欠陥（特に、転位密度）を少なくして高品位の CaF_2 結晶の提供をもたらす。スカベンジャーの添加量にかかる値にまで下げることができるのは以下に説明する真空ベーキング処理（ステップ1200及び1400）によるものである。

本発明の特徴の一つは、後述する結晶成長工程（ステップ1500）の前に真空ベーキング処理（ステップ1200及び1400）を設けたことである。なお、真空ベーキング処理と同様な高純度化による効果は、後述する結晶成長炉200のヒーター206の構造、（例えば、坩堝を引き下げる場合の固液界面付近の温度勾配を最適化して不純物の偏析が上部に集中するようにするような）温度制御、及び、（例えば、結晶成長速度を緩やかにしたり真空引き時間を長くするなど）プロセス条件制御などによっても得られる。

【0023】

こうして得られた CaF_2 の粉末とスカベンジャーの混合物に対して真空ベーキング処理を行う（ステップ 1 2 0 0）。真空ベーキング処理は、混合物を加熱することによって混合物の水分や、他の吸着物を除去するために行われ、ステップ 1 2 0 0 の真空ベーキング処理は、後述する精製工程（ステップ 1 3 0 0）の前に精製工程とは別工程として行われる。ここで他の吸着物とは、大気中にもともとある有機的な汚染物質、主にミスト（油）等である。真空ベーキング処理はステップ 1 4 0 0 においても行われるが、ステップ 1 2 0 0 の処理はステップ 1 4 0 0 の処理よりも多量の水分を吸収するために水分除去の効果が大きい。

【 0 0 2 4 】

真空ベーキング処理においては、まず、混合物 3 2 0 を多孔質の炭素製の坩堝 3 0 4 に入れて図 5 に示す真空バーク炉 3 0 0 の真空チャンバー 3 0 2 内のメッシュ台 3 1 0 に装填する。ここで、図 5 は真空バーク炉 3 0 0 の概略断面図である。従って、本実施形態では CaF_2 の原料とスカベンジャーの混合物 3 2 0 は坩堝 3 0 4 ごと加熱される。真空バーク炉 3 0 0 を使用する代わりに、混合物 3 2 0 は、後述する精製工程（ステップ 1 3 0 0）で使用される精製炉 1 0 0 を使用してもよい。即ち、後者の場合には、図 2 の精製炉 1 0 0 が真空バーク処理と精製処理とを兼ねることになる。もっとも、一般には、精製炉 1 0 0 は汎用の真空バーク炉 3 0 0 よりも高価であり、精製炉 1 0 0 による精製処理の時間を確保するために、本実施形態のように別々の炉として構成するほうが好ましいであろう。

【 0 0 2 5 】

真空バーク炉 3 0 0 は、真空チャンバー 3 0 2 の内部空間はメッシュ台 3 1 0 と断熱材 3 0 8 によって画定され、断熱材 3 0 8 によって断熱され、ドライポンプ 3 3 0 を介して真空又は減圧環境に維持される。メッシュ台 3 2 0 はヒーター 3 0 6 によって加熱される。真空チャンバー 3 0 2 の内部空間には、図示しないガス供給機構から窒素、ヘリウム、アルゴン、ネオン、クリプトン、キセノン等の水分除去を促進する不活性ガスを供給するノズルが設けられて内部環境においてガスフロー環境が形成されてもよい。これは減圧環境下において気体分子数を増加させて水分子及び他の吸着汚染物の除去を促進するためである。真空バーク

炉300においては、ドライポンプ330により10Pa程度の真空度にチャンバー302の内部を排気し、ヒーター306で約150℃から約200℃に加熱して水分と不活性ガスを除去する。

【0026】

真空ベーキング処理がなされた後、混合物に対して精製処理がなされる（ステップ1300）。精製処理は、不純物（例えば、炭酸）を除去して CaF_2 を高純度化する工程であり、脱水、吸着汚染物質の除去、スカベンジング反応、スカベンジャー生成物の除去、スカベンジャー残留物の除去、溶融及び固化の作用を含む。精製処理においては、混合物120は図2に示す精製炉100の坩堝104の中に入れられる。

【0027】

図2において、102は精製炉100のチャンバーであり、ロータリーポンプ150、メカニカルブースタポンプ160、ターボ分子ポンプ170、除害系180からなる真空排気系に接続されている。なお、150乃至170の排気ポンプはこれらの種類に限定されない。また、除害系（トラップ）には、排気ガスを冷却して排気ガス中の有害成分を析出して除去する冷却トラップ、及び、排気ガスを熱分解する高温トラップのいずれも適用することができる。

【0028】

チャンバー102は断熱材108によって断熱され、坩堝104及びヒーター106を収納している。坩堝104は、例えば、炭素製で略円筒形を有し、坩堝支持／引き下げ機構140によって回転自在に支持されている。必要があれば、坩堝支持／引き下げ機構140は坩堝104を降下させることができるように構成される。坩堝支持／引き下げ機構140による回転は坩堝104の温度を均一にするために行われる。本実施形態においては図5の真空バーク炉内の坩堝304と坩堝104とは同一物としているが、別部材で（即ち、坩堝304内の混合物を坩堝104に移し変えて）もよい。チャンバー102は温度調節用の冷却管130にも接続されている。ヒーター106及び冷却管130によってチャンバー102内の温度を制御することができる。熱電対110は、例えば、白金からなり、坩堝104の外壁近傍より坩堝104の温度を測定する。

【0029】

その後、ヒーター106に通電して坩堝104内の混合物120を加熱し、脱水およびその他の吸着物除去を行う。このように、ステップ1300の精製工程中においても脱水等は行われるが、ステップ1200及び1400における真空バーク処理はこれとは別個の工程である。精製炉100を真空排気系により真空に排気し、 1×10^{-3} Pa以上の真空度にする。

次いで、スカベンジ反応の温度領域である350℃から1100℃を経て、 CaF_2 原料を完全に溶融する。

溶融後、残留有害元素を除去するために溶融状態で数時間から数十時間保持する。

【0030】

続いて、坩堝104を降下させて溶融した CaF_2 の原料を徐冷して結晶成長させる。 CaF_2 結晶の格子配列を整える必要はないので坩堝の降下速度は遅い必要はない。なお、本発明は坩堝104を降下させない場合を含むが坩堝104を降下させることによって不純物の除去の効果は向上する。本工程は、後述する単結晶成長工程（ステップ1500）ほどの温度管理は必要としないため、得られる結晶は多結晶でも粒界が存在するものでもよい。こうして得られた結晶のうち上部、即ち、経時的に最後に結晶化した部分を除去する。この部分は不純物が集まりやすい（即ち、偏析）部分であるため、ここを除去することによって特性に悪影響を与える不純物を除去する。再び、この結晶を坩堝104に入れて溶融、結晶化、上部除去の一連の工程を複数回繰り返し行う。なお、必要があれば、チャンバー102には不活性ガスが導入されてもよい。

【0031】

次に、精製された CaF_2 の結晶に対して真空ベーキング処理を行う（ステップ1400）。真空ベーキング処理は、混合物を加熱することによって CaF_2 の結晶に未だ残存する水分を除去するために行われ、ステップ1400の真空ベーキング処理は、ステップ1300の精製工程の後に精製工程とは別工程として行われる。本実施形態においては、図5に示す真空バーク炉300が使用されて図5を参照して説明されたように水分が除去される。代替的に、精製炉100又

は後述する結晶成長炉200が使用されてもよい。もっとも、一般には、精製炉100及び結晶成長炉200は汎用の真空ベーク炉300よりも高価であり、精製炉100による精製処理及び結晶成長炉200による成長処理の時間を確保するために、本実施形態のように別々の炉として構成するほうが好ましいであろう。

【0032】

真空ベーキング処理がなされた後、混合物に対して単結晶成長処理がなされる（ステップ1500）。単結晶成長工程は、 CaF_2 の単結晶を成長させて結晶の質を向上させる（即ち、格子配列を整える）工程である。成長方法は結晶の大きさや使用目的に応じて適当な方法を選択する。精製した結晶220は図3に示す結晶成長炉200のチャンバー202に収納された坩堝204内に入れる。

【0033】

図3において、202は結晶成長炉200のチャンバーであり、ロータリーポンプ250、メカニカルブースタポンプ260、ターボ分子ポンプ270、除害系280からなる真空排気系に接続されている。チャンバー202は断熱材208によって断熱されており、坩堝204及びヒーター206を収納している。坩堝204は、例えば、炭素製で略円筒形を有して密閉性が高く、坩堝支持／引き下げ機構240によって回転及び上下移動自在に支持されている。坩堝支持／引き下げ機構240による回転は坩堝204の温度を均一にするために行われる。本実施形態においては図5の真空ベーク炉内の坩堝310と坩堝204とは同一物としているが、別部材で（即ち、坩堝304内の混合物を坩堝204に移し変えて）もよい。チャンバー202は温度調節用の冷却管230にも接続されている。ヒーター206及び冷却管230によって所望の温度勾配を図3に示す上下方向に形成することができる。熱電対210は、例えば、白金からなり、坩堝204の外壁近傍より坩堝204の温度を測定する。なお、成長工程においてもスカベンジャーが（例えば、0.0005mol%以上0.05mol%以下）添加されるが、その添加量は真空ベーキング処理（ステップ1200及び1400）がない場合に比べて少なく済むので、結晶に含まれる不純物及び結晶欠陥（特に、転位密度）も減少する。

【0034】

その後、ヒーター206に通電して坩堝204内の CaF_2 の2次原料（結晶）220を約1420℃程度まで加熱し、 CaF_2 結晶を完全に溶融する。その後、徐々に坩堝204を2mm/hの速度で降下させて（所定の温度勾配を通過させ、）溶融した CaF_2 結晶を徐冷して単結晶を成長させる。

【0035】

続いて、結晶成長した弗化物単結晶を図4に示すアニール炉400で熱処理する（アニール工程）（ステップ1600）。アニール工程は、成長した CaF_2 単結晶を熱処理し、結晶の割れを引き起こす歪みを除去する工程である。成長した単結晶420は図4に示すアニール炉400のチャンバー402に収納された坩堝404内に入れる。

【0036】

図4において、402はアニール炉400のチャンバーであり、ロータリーポンプ450、メカニカルブースタポンプ460、ターボ分子ポンプ470、除害系480からなる真空排気系に接続されている。チャンバー402は断熱材408によって断熱されており、坩堝404及びヒーター406を収納している。坩堝404は、例えば、炭素製で略円筒形を有して多段式に構成され、坩堝支持部材440によって支持されている。チャンバー402は温度調節用の冷却管430にも接続されている。ヒーター406及び冷却管430によってチャンバー402の温度を制御することができる。熱電対410は、例えば、白金からなり、坩堝404の外壁近傍より坩堝404の温度を測定する。

【0037】

アニール工程では、坩堝404を約900℃乃至約1000℃に均熱的に加熱して、固体のまま CaF_2 結晶の歪を除去する。加熱温度を約1140℃以上になると構造変化などを引き起こしてしまうので好ましくはない。加熱時間は約20時間以上、より好ましくは、約20乃至約30時間である。アニール工程では、アニールを経ることによって結晶の転位が減る。その後、歪がなくなった状態を維持しながら CaF_2 結晶の温度を室温に戻す。スカベンジャーはアニール工程でも添加されるが、アニール工程は1000℃付近の温度のため溶融がなく、

スカベンジャーの添加量も0.0005mol%以上0.05mol%以下、例えば、0.001mol%と極微量でよい。

【0038】

なお、上記例によれば成長前と成長後の嵩密度の変化は従来に比べて極めて小さくでき、成長炉200における嵩密度を高めることができる。

また、上記実施形態では、真空ベーキング処理を精製工程の前と後と2回行ったが、もちろんどちらか一方でもよい。

こうして得られた CaF_2 結晶の分光透過率を測定し、波長157nmでの透過率が高く（約90%）、波長130nmにおける透過率が70%以上のものを抽出する。屈折率均質性（ホモジニティー）は干渉計による透過波面及び面精度測定から求め、複屈折率は高精度歪計により測定する。

【0039】

その後、 CaF_2 結晶を必要とされる光学素子に成形する（ステップ1700）。光学素子は、レンズ、回折格子、光学膜体及びそれらの複合体、例えば、レンズ、マルチレンズ、レンズアレイ、レンチキュラーレンズ、ハエの目レンズ、非球面レンズ、回折格子、バイナリーオプティックス素子及びそれらの複合体を含む。また、光学素子は、単体のレンズ等に加えて（例えば、フォーカス制御用の）光センサーなどを含む。必要に応じて、反射防止膜をフッ化物結晶の光学物品表面に設けるとよい。反射防止膜としては、フッ化マグネシウムや酸化アルミニウム、酸化タンタルが好適に用いられ、これらは抵抗加熱による蒸着や電子ビーム蒸着やスパッタリングなどで形成できる。本発明により得られた光学素子は結晶欠陥が少ないために反射防止膜の密着性も優れたものとなる。必要とされる光学物品の形状（凸レンズ、凹レンズ、円盤状、板状等）に成形加工するための研磨加工においては、 CaF_2 結晶内の転位密度が小さいことにより部分的な面精度の低下は非常に小さく許容値以下で高精度の加工が可能である。

【0040】

こうして得られたレンズを各種組み合わせれば、エキシマレーザー、特にArFエキシマレーザー、 F_2 エキシマレーザーに適した投影光学系、照明光学系を構成できる。そして、エキシマレーザー光源と、本発明の製造方法により得られ

た CaF_2 結晶からなるレンズを有する光学系と、基板を移動させ得るステージとを組み合わせて、フトリソグラフィー用の露光装置を構成できる。ランタン、イットリウム含有量の分析法には、蛍光X線分析法、ICP発光分析法、ICP質量分析法等が用いられる。酸素、炭素の分析は燃焼法を用いた。転位密度の評価は、 CaF_2 結晶のへき開面である(1, 1, 1)面を0.4N硝酸溶液に浸漬することにより形成し、そのエッチピット密度を評価結晶の転位密度とした。

【0041】

【実施例】

市販の高純度 CaF_2 粉末原料の必要量に、スカベンジャーである ZnF_2 を、 CaF_2 原料に対して0.1mol%だけ添加して、両者を混合均一分散させた後、炭素坩堝に充填した。次いで、真空乾燥炉において150℃、2時間の脱ガスを行い、精製炉に移し1420℃に加熱し溶融し、有害不要元素を除去した後徐冷し、原料を固化した。この CaF_2 ブロック表層の有害不要部分を除去して結晶成長前の2次原料とする。

【0042】

次に、上記ブロックを、単結晶成長用の予め真空乾燥した坩堝に入れた。なお、スカベンジャーとして ZnF_2 を0.01mol%坩堝に入れる。炉内を真空排気して坩堝を加熱し、真空度 $8 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 、温度1420℃に昇温し、坩堝内 CaF_2 を溶解、脱ガスするため真空度 $2.6 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 、温度1420℃として20時間保った。次に、坩堝を2mm/hの速度で降下させ良質の CaF_2 単結晶を成長させた。この時の引下げ速度は、結晶成長速度に対応することが望ましいので、製作する結晶の大きさ、形状により考慮する必要があることは言うまでもない。一般には、結晶の大きさが大きくなれば、引下げ速度を遅くする必要がある。

【0043】

次に、アニール炉の坩堝に成長させた CaF_2 単結晶と、当該 CaF_2 単結晶に対して添加量0.01mol%の ZnF_2 を入れた。炉内を排気して坩堝の温度を室温から900℃に速度100℃/hで上昇させた後、約50時間の間、約9

00℃に保持した。そして、5℃/hの速度で低下させて室温まで冷却した。この時の、冷却速度は結晶の大きさが大きくなればそれに従い、冷却速度も遅くする必要がある。つまり、遅くしないと、複屈折率を極微小にすることが困難になる。

【0044】

全工程を通して、用いられるスカベンジャーは、LiF、NaF、CdF₂、KFなどZnF₂以外の弗化物も同様の効果が得られる。

【0045】

表1に、本実施例により得られたCaF₂結晶の光学特性を従来例と比較して示す。

【0046】

【表1】

	本発明	従来例
波長 632.8nm に対する屈折率均質性	$< 1 \times 10^{-6}$	$< 3 \times 10^{-6}$
波長 632.8nm に対する複屈折率	$< 1 \text{ nm/cm}$	$< 3 \text{ nm/cm}$
波長 157nm に対する内部透過率	$> 99.8\%$	$> 99.6\%$
F ₂ レーザー（出力 3mJ/cm ² 、パルス 1×10 ⁶ ）に対するレーザー耐久性	劣化 $< 0.1\%$	劣化 $< 0.3\%$
結晶内転位密度	$< 1 \times 10^5/\text{cm}^2$	$> 2 \times 10^5/\text{cm}^2$
結晶内有効部内の転位密度のバラツキ	$< \pm 5 \times 10^4/\text{cm}^2$	

【0047】

以下、図6を参照して、本発明の例示的な露光装置1について説明する。ここで、図6は、本発明の例示的な露光装置1の概略断面図である。露光装置1は、図6に示すように、照明装置10と、レチクル20と、投影光学系30と、プレート40と、ステージ45とを有する。露光装置1は、ステップアンドリピート方式又はステップアンドスキャン方式でレチクル20に形成された回路パターンをプレート40に露光する走査型投影露光装置である。

【0048】

照明装置10は転写用の回路パターンが形成されたレチクル20を照明し、光源部12と照明光学系14とを有する。

【0049】

光源部12は、例えば、光源としてレーザーを使用する。レーザーは、波長約193nmのArFエキシマレーザー、波長約248nmのKrFエキシマレーザー、波長約153nmのF₂エキシマレーザーなどを使用することができるが、レーザーの種類はエキシマレーザーに限定されず、例えば、YAGレーザーを使用してもよいし、そのレーザーの個数も限定されない。光源部12にレーザーが使用される場合、レーザー光源からの平行光束を所望のビーム形状に整形する光束整形光学系、コヒーレントなレーザー光束をインコヒーレント化するインコヒーレント化光学系を使用することが好ましい。但し、光源部12に使用可能な光源はレーザーに限定されるものではなく、一又は複数の水銀ランプやキセノンランプなどのランプも使用可能である。

【0050】

照明光学系14はマスク20を照明する光学系であり、レンズ、ミラー、ライトインテグレーター、絞り等を含む。例えば、コンデンサーレンズ、ハエの目レンズ、開口絞り、コンデンサーレンズ、スリット、結像光学系の順で整列する等である。照明光学系14は、軸上光、軸外光を問わず使用することができる。ライトインテグレーターは、ハエの目レンズや2組のシリンドリカルレンズアレイ（又はレンチキュラーレンズ）板を重ねることによって構成されるインテグレーター等を含むが、光学ロッドや回折素子に置換される場合もある。かかる照明光学系14のレンズなどの光学素子に本発明の光学素子を使用することができる。

【0051】

レチクル20、例えば、石英製で、その上には転写されるべき回路パターン（又は像）が形成され、図示しないレチクルステージに支持及び駆動される。レチクル20から発せられた回折光は投影光学系30を通りプレート40上に投影される。プレート40はウェハや液晶基板などの被処理体でありレジストが塗布されている。レチクル20とプレート40とは共役の関係にある。走査型投影露光装置の場合は、マスク20とプレート40を走査することによりマスク20のパターンをプレート40上に転写する。ステッパ（ステップアンドリピート露光方式の露光装置）の場合はマスク20とプレート40を静止させた状態で露光が行われる。

【0052】

投影光学系30は、複数のレンズ素子のみからなる光学系、複数のレンズ素子と少なくとも一枚の凹面鏡とを有する光学系（カタディオプトリック光学系）、複数のレンズ素子と少なくとも一枚のキノフォームなどの回折光学素子とを有する光学系、全ミラー型の光学系等を使用することができる。色収差の補正が必要な場合には、互いに分散値（アッベ値）の異なるガラス材からなる複数のレンズ素子を使用したり、回折光学素子をレンズ素子と逆方向の分散が生じるように構成したりする。かかる投影光学系30のレンズなどの光学素子に本発明の光学素子を使用することができる。

【0053】

プレート40にはフォトレジストが塗布されている。フォトレジスト塗布工程は、前処理と、密着性向上剤塗布処理と、フォトレジスト塗布処理と、プリベーク処理とを含む。前処理は洗浄、乾燥などを含む。密着性向上剤塗布処理は、フォトレジストと下地との密着性を高めるための表面改質（即ち、界面活性剤塗布による疎水性化）処理であり、HMDS（Hexamethyl-disilazane）などの有機膜をコート又は蒸気処理する。プリベークはベーキング（焼成）工程であるが現像後のそれよりもソフトであり、溶剤を除去する。

【0054】

ステージ45はプレート40を支持する。ステージ45は、当業界で周知のいかなる構成をも適用することができるので、ここでは詳しい構造及び動作の説明は省略する。例えば、ステージ45はリニアモータを利用してXY方向にプレート40を移動することができる。レチクル20とプレート40は、例えば、同期走査され、ステージ45と図示しないレチクルステージの位置は、例えば、レーザー干渉計などにより監視され、両者は一定の速度比率で駆動される。ステージ45は、例えば、ダンパを介して床等の上に支持されるステージ定盤上に設けられ、レチクルステージ及び投影光学系30は例えば、鏡筒定盤は床等に載置されたベースフレーム上にダンパ等を介して支持される図示しない鏡筒定盤上に設けられる。

【0055】

露光において、光源部12から発せられた光束は、照明光学系14によりレチクル20を、例えば、ケーラー照明する。レチクル20を通過してマスクパターンを反映する光は投影光学系30によりプレート40に結像される。露光装置1が使用する照明光学系14及び投影光学系30は、本発明の光学素子を含んで紫外光、遠紫外光及び真空紫外光を高い透過率で透過すると共に屈折率均質性や複屈折率が少ないので、高い解像度とスループットで経済性よくデバイス（半導体素子、LCD素子、撮像素子（CCDなど）、薄膜磁気ヘッドなど）を提供することができる。

【0056】

次に、図7及び図8を参照して、上述の露光装置1を利用したデバイスの製造方法の実施例を説明する。図7は、デバイス（ICやLSIなどの半導体チップ、LCD、CCD等）の製造を説明するためのフローチャートである。ここでは、半導体チップの製造を例に説明する。ステップ1（回路設計）ではデバイスの回路設計を行う。ステップ2（マスク製作）では、設計した回路パターンを形成したマスクを製作する。ステップ3（ウェハ製造）ではシリコンなどの材料を用いてウェハを製造する。ステップ4（ウェハプロセス）は前工程と呼ばれ、マスクとウェハを用いてリソグラフィ技術によってウェハ上に実際の回路を形成する。ステップ5（組み立て）は後工程と呼ばれ、ステップ4によって作成されたウェハを用いて半導体チップ化する工程であり、アッセンブリ工程（ダイシング、ボンディング）、パッケージング工程（チップ封入）等の工程を含む。ステップ6（検査）では、ステップ5で作成された半導体デバイスの動作確認テスト、耐久性テストなどの検査を行う。こうした工程を経て半導体デバイスが完成し、これが出荷（ステップ7）される。

【0057】

図8は、ステップ4のウェハプロセスの詳細なフローチャートである。ステップ11（酸化）ではウェハの表面を酸化させる。ステップ12（CVD）では、ウェハの表面に絶縁膜を形成する。ステップ13（電極形成）では、ウェハ上に電極を蒸着などによって形成する。ステップ14（イオン打ち込み）ではウェハにイオンを打ち込む。ステップ15（レジスト処理）ではウェハに感光剤を塗布

する。ステップ16（露光）では、露光装置1によってマスクの回路パターンをウェハに露光する。ステップ17（現像）では、露光したウェハを現像する。ステップ18（エッチング）では、現像したレジスト像以外の部分を削り取る。ステップ19（レジスト剥離）では、エッチングが済んで不要となったレジストを取り除く。これらのステップを繰り返し行うことによってウェハ上に多重に回路パターンが形成される。本実施例の製造方法によれば従来よりも高品位のデバイスを製造することができる。

【0058】

以上、本発明の好ましい実施例を説明したが、本発明はこれらに限定されずその要旨の範囲内で種々の変形及び変更が可能である。

【0059】

本発明によれば、精製炉内及び成長炉内で脱ガスする以外に使用する坩堝及び原料の水分及び他の吸着物除去を別工程であらかじめ処理することにより、できる限り、炉内に持ち込む水分及び他の吸着物を減少させ、結晶欠陥の発生を防止する。このことにより、結晶内の転位密度を減少させ、結晶内転位密度のバラツキを小さくする。この結果、本発明の CaF_2 結晶は良好な屈折率均質性（ホモジニティー）と小さい複屈折率を達成することができる。更に、水分減少により、極少量の添加スカベンジャーでも CaF_2 の酸化防止が十分達成できるため、残留スカベンジャーの結晶の光学特性への影響は激減され、内部透過率とレーザー耐久性の向上が図られた。短波長で高出力の光を長期間繰り返し照射した場合であっても、透過率特性が劣化し難い CaF_2 結晶を提供することができる。

【0060】

以上のことから、エキシマレーザー用の光学部品、とりわけフォトリソグラフィ用の露光装置のエキシマレーザー用の光学部品に好適な CaF_2 結晶を提供することができ、結像性能の良好な信頼性の高い光学物品となりうる CaF_2 結晶を提供することができる。

【0061】

【発明の効果】

本発明により、光学特性の優れた弗化カルシウム結晶、その製造方法及び装置

を提供することができる。また、かかる弗化カルシウム結晶から製造される光学素子は解像度やスループットの高い露光を行って高品位なデバイスを提供する露光装置の光学系に適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の CaF_2 結晶の製造方法を示すフローチャートである。

【図 2】 図 1 に示す製造方法の精製工程に使用される精製装置の概略断面図である。

【図 3】 図 1 に示す製造方法の単結晶成長工程に使用される結晶成長炉の概略断面図である。

【図 4】 図 1 に示す製造方法のアニール工程に使用されるアニール炉の概略断面図である。

【図 5】 図 1 に示す製造方法の真空ベーキング工程に使用される真空ベーク炉の概略断面図である。

【図 6】 本発明の露光装置の概略断面図である。

【図 7】 本発明の露光工程を有するデバイス製造方法を説明するためのフローチャートである。

【図 8】 図 6 に示すステップ 4 の詳細なフローチャートである。

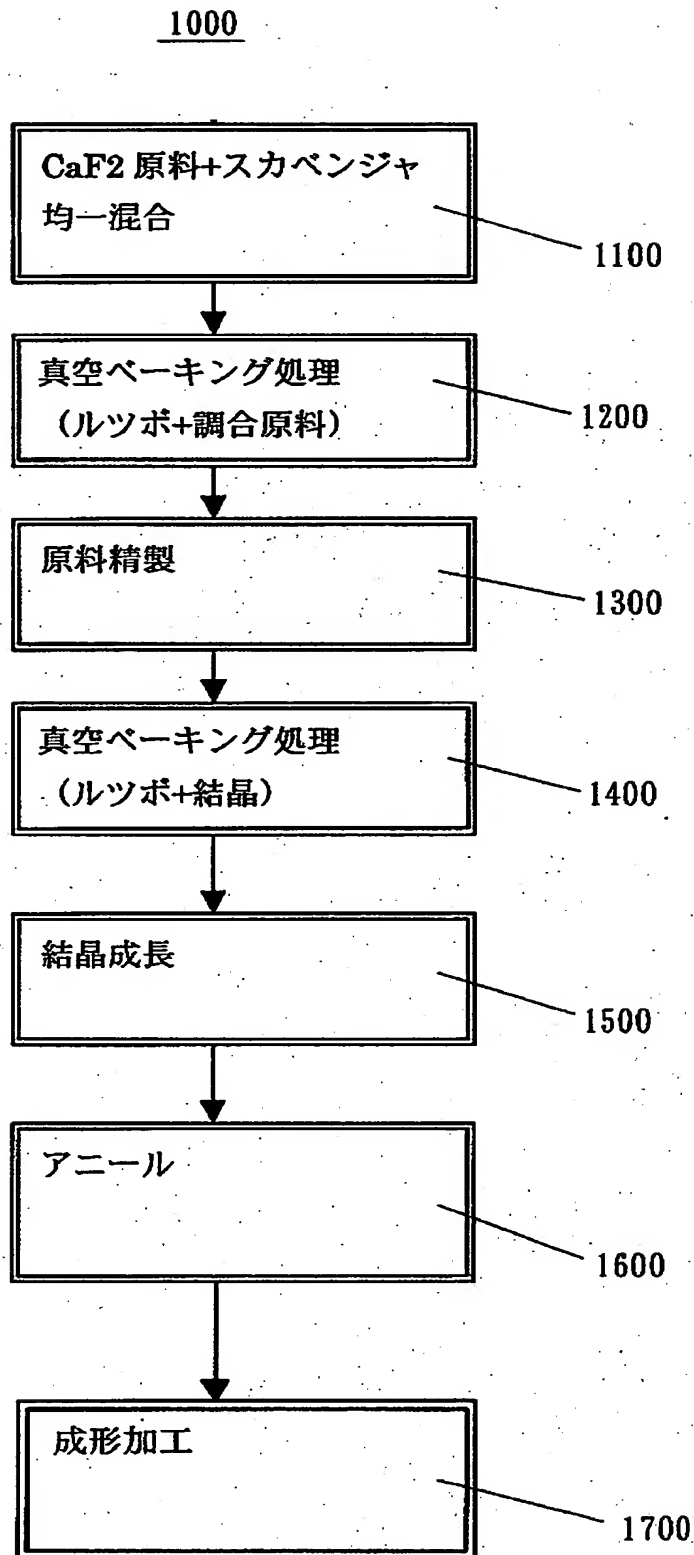
【符号の説明】

1 0 0	精製炉
2 0 0	結晶成長炉
3 0 0	真空ベーク炉
4 0 0	アニール炉

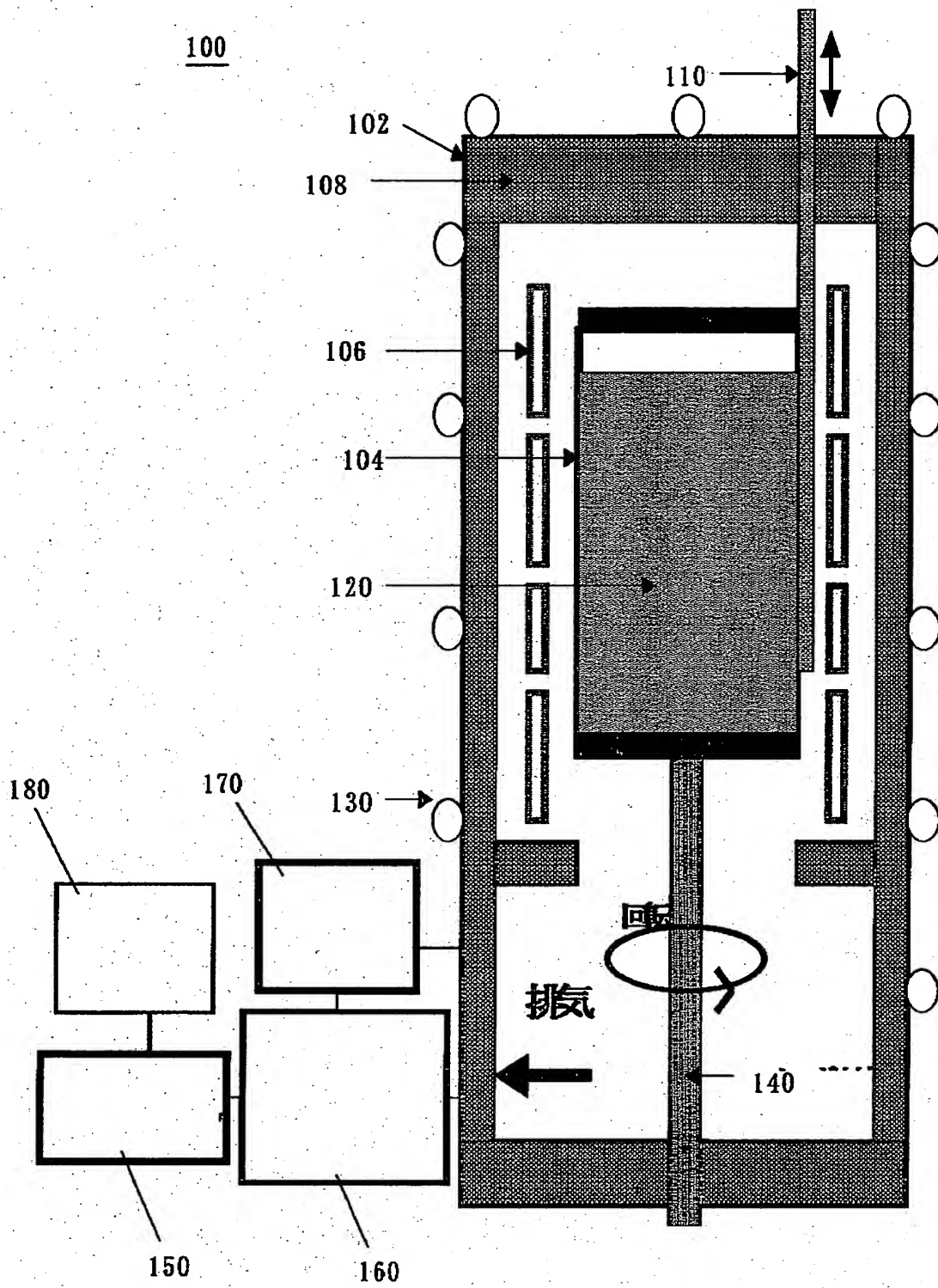
【書類名】

図面

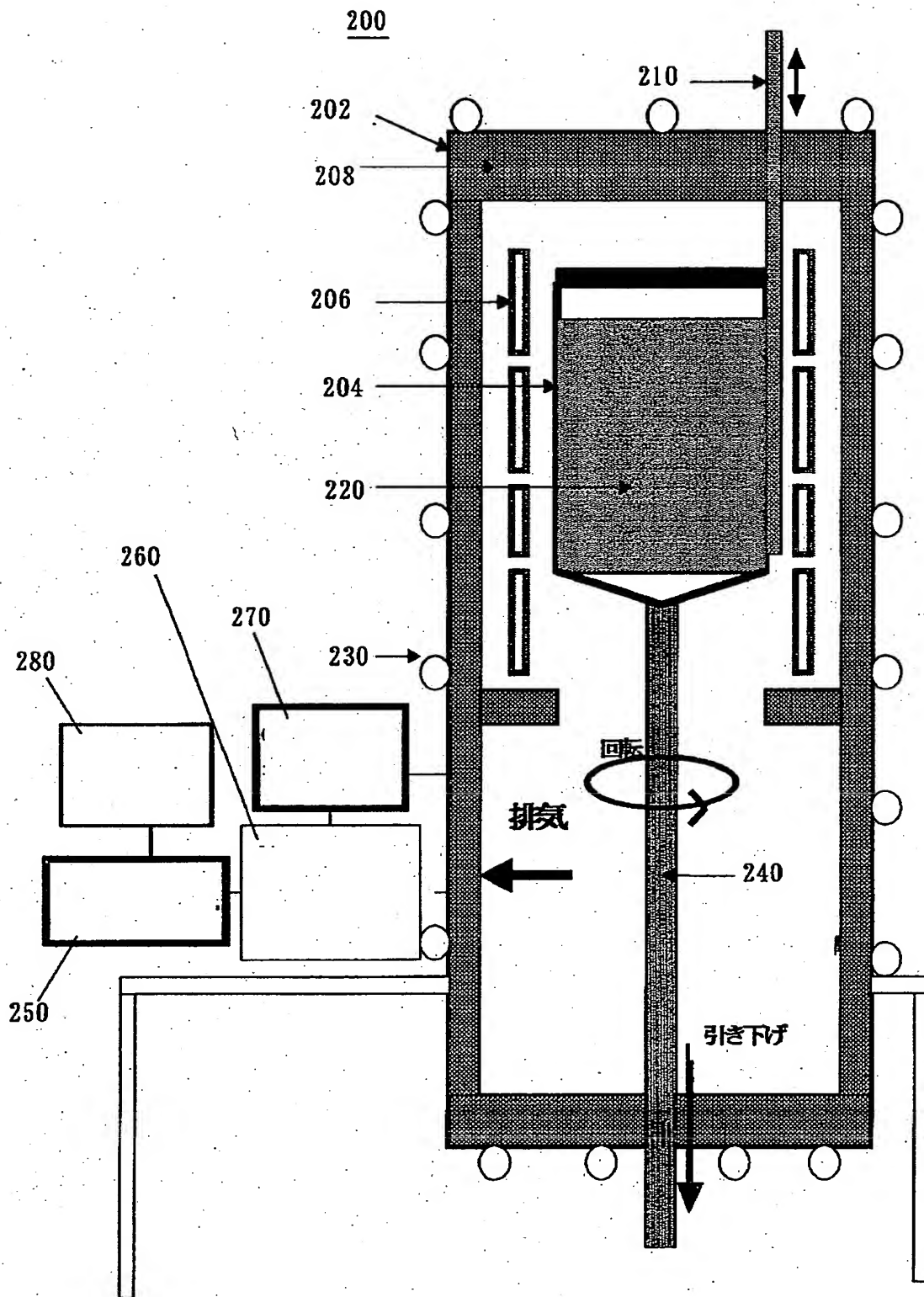
【図1】



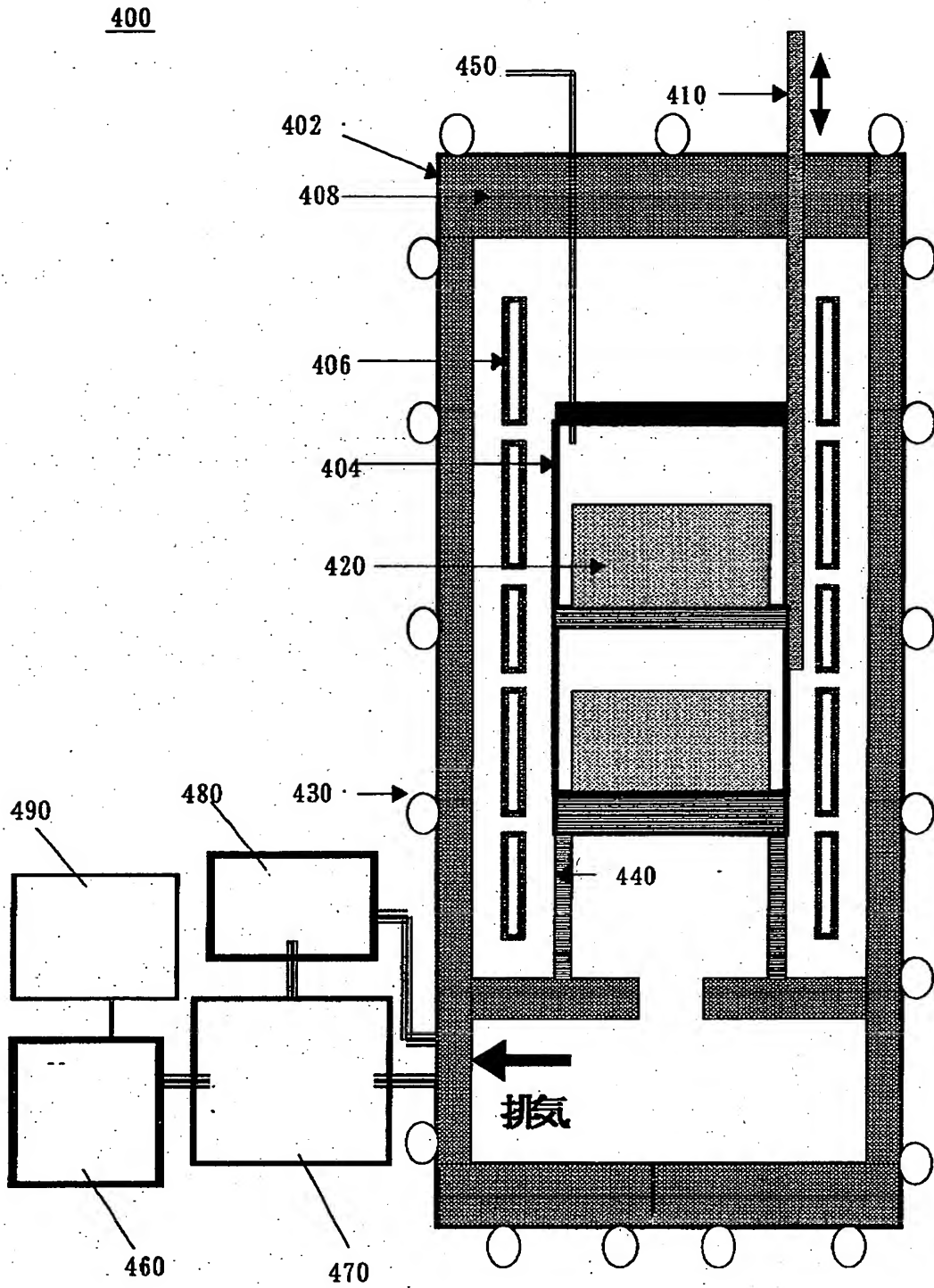
【図2】



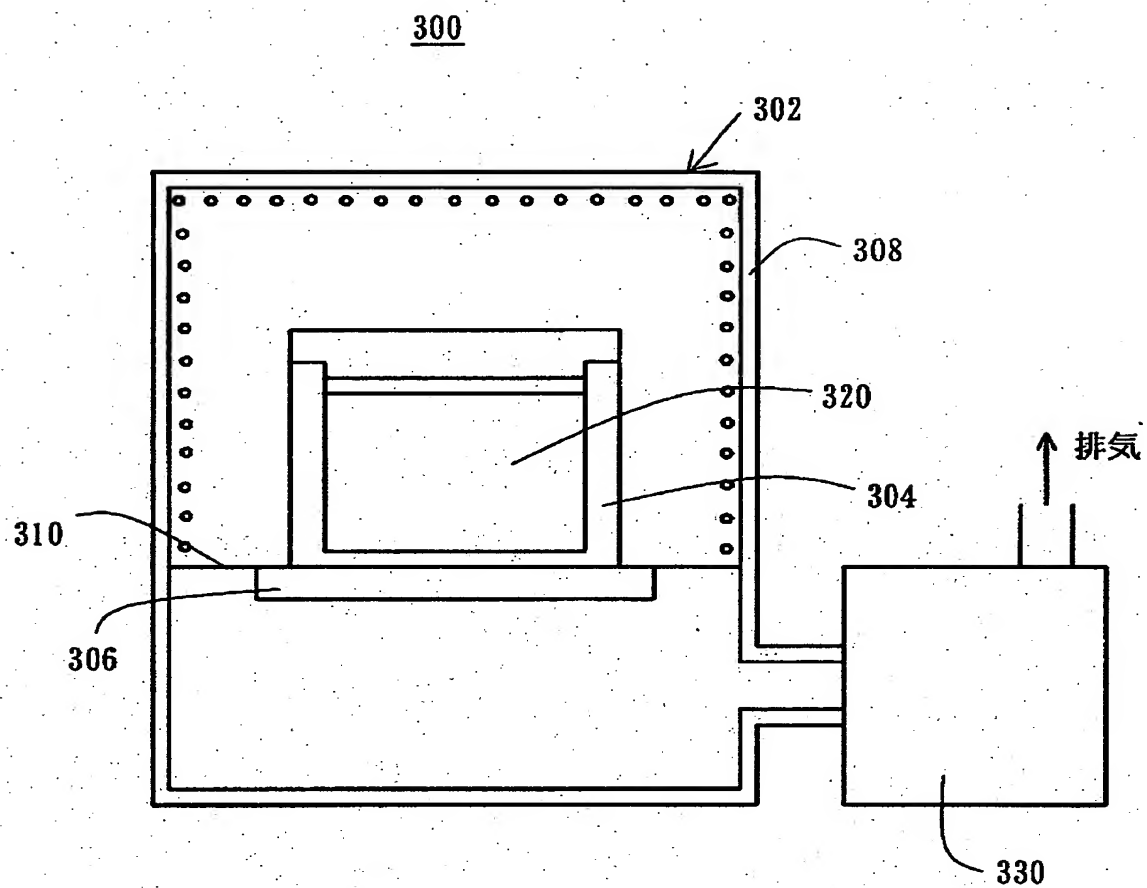
【図3】



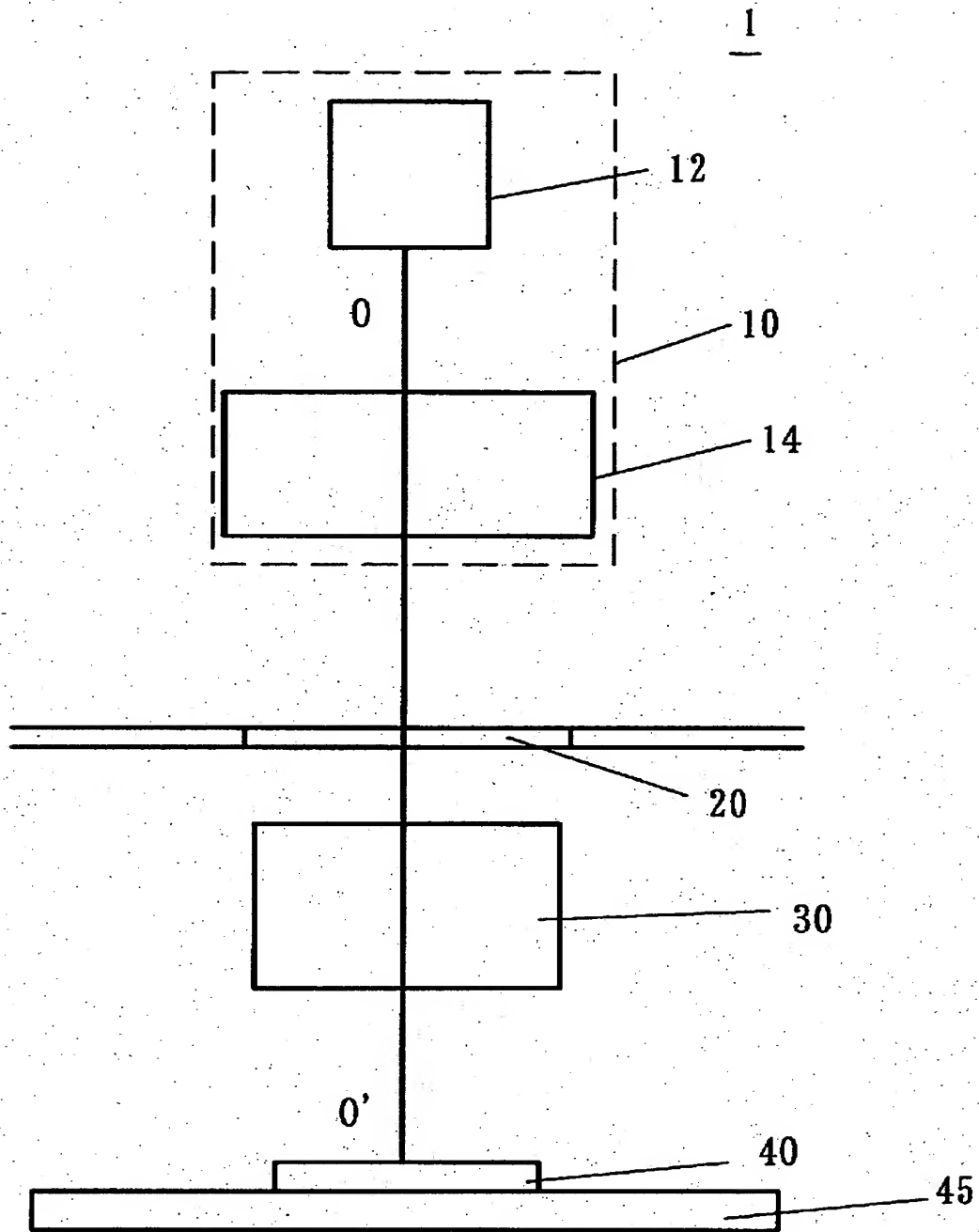
【図 4】



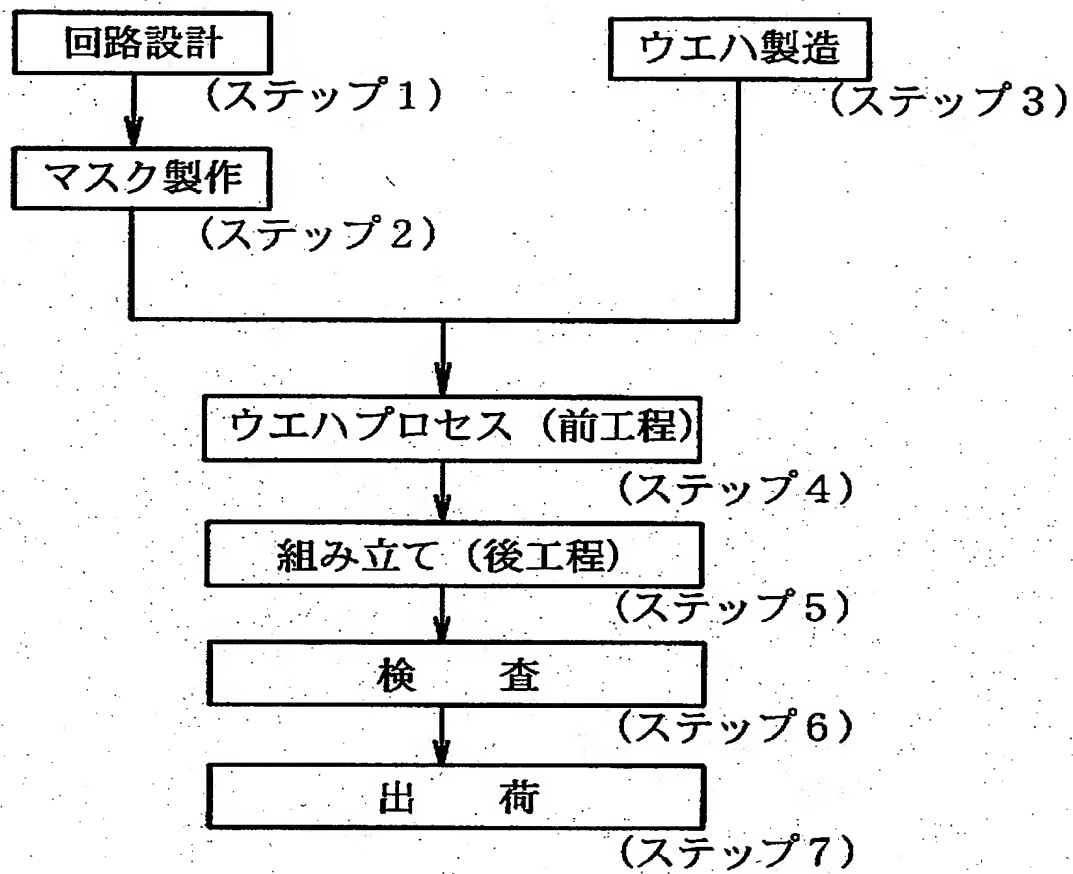
【図5】



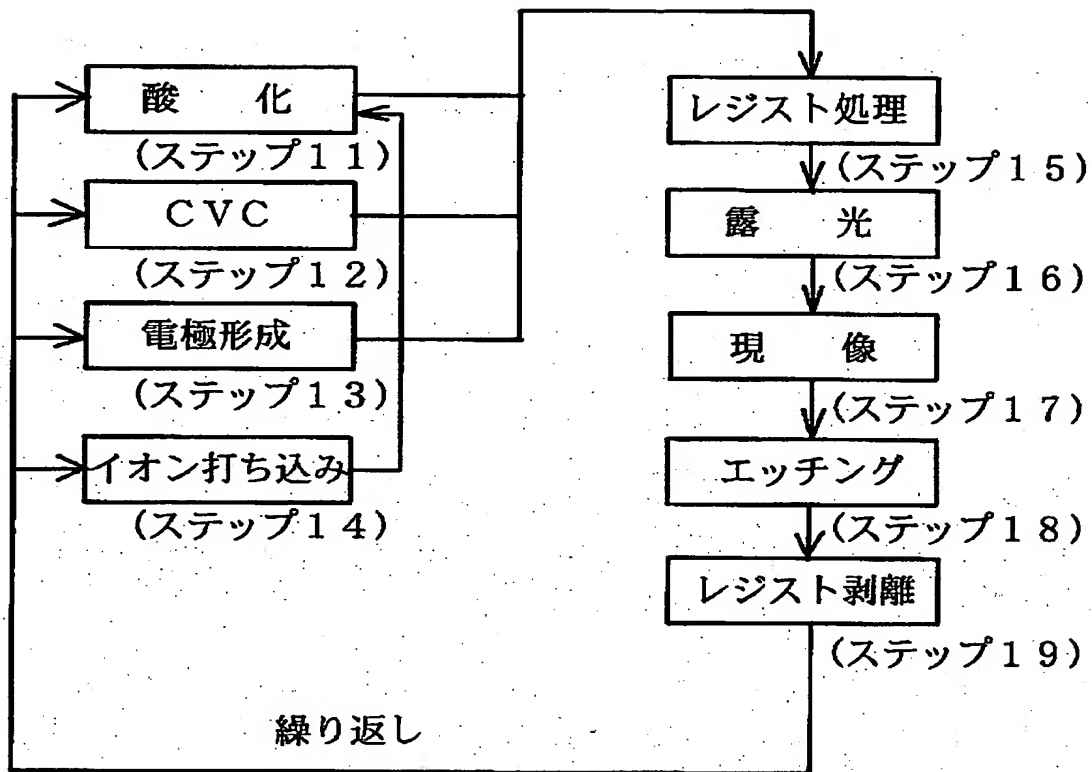
【図6】



【図 7】



【図8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 光学特性の優れた弗化カルシウム結晶及びそれから製造される光学素子を提供する。

【解決手段】 CaF_2 の原料を精製し、精製された CaF_2 の単結晶を成長させることによって CaF_2 の結晶を製造する方法であって、精製を補完して CaF_2 を高純度化する工程を含む製造方法によって製造され、結晶内転位密度が $1 \times 10^5 / \text{cm}^2$ 以下でかつ結晶内有効部内における転位密度のバラツキが $\pm 5 \times 10^4 / \text{cm}^2$ 以内である CaF_2 結晶とそれから製造される光学素子を提供する。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

氏 名 キヤノン株式会社